

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117871
(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl. H01M 8/02
C09D 5/00
// C09D183/00

(21)Application number : 2000-307386 (71)Applicant : THREE BOND CO LTD
(22)Date of filing : 06.10.2000 (72)Inventor : KANEKO KOICHI
OHASHI KOJI

(54) PRIMER COMPOSITE FOR BONDING FUEL CELL CARBON SEPARATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease curing failure of an adhesion seal agent of a carbon separator for fuel cells.

SOLUTION: A primer for adhesion seals of the carbon separator of the fuel cell, is constituted of dissolving a platinum system catalyst and a silane coupling agent in an organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-117871
(P2002-117871A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	S 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	D 5 H 0 2 6
// C 0 9 D 183/00		183/00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-307386 (P2000-307386)

(22) 出願日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(71) 出願人 000132404

株式会社スリーボンド

東京都八王子市狭間町1456番地

(72) 発明者 金子 宏一

東京都八王子市狭間町1456番地株式会社スリーボンド内

(72) 発明者 大橋 康治

東京都八王子市狭間町1456番地株式会社スリーボンド内

Fターム (参考) 4J038 DL031 HA126 JC32 KA08

5H026 AA06 CC03 CX04 CX07 EE05

EE11 EE18

(54) 【発明の名称】 燃料電池カーボンセパレーター接着用プライマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池用カーボンセパレーターの接着シール剤の硬化不良を減少させる。

【解決手段】 燃料電池のカーボンセパレーターの接着シール用プライマーであり、有機溶媒に白金系触媒およびシランカップリング剤を溶解してなることを特徴とする燃料電池接着用プライマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】燃料電池のカーボンセパレーターの接着シール用プライマーであり、有機溶媒に白金系触媒およびシランカップリング剤を溶解してなることを特徴とする燃料電カーボンセパレーター池接着用プライマー組成物。

【請求項2】燃料電池のカーボンセパレーターの接着シール剤が付加重合イソブチレン樹脂である燃料電池の接着シール用プライマーであることを特徴とする請求項1記載の燃料電池カーボンセパレーター接着用プライマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明はカーボンセパレーター、固体電解質、電極などの部材を積層して硬化性樹脂により接着シールした燃料電池に適用するプライマー組成物であり、特に、接着シール剤が付加重合イソブチレン樹脂の時に効果を発揮する燃料電池カーボンセパレーター接着用プライマー組成物に関する。

【0001】

【従来の技術】燃料電池は燃料の有するエネルギーを直接的に電気エネルギーに変換する装置として知られている。燃料電池では、水素を含む燃料ガスをアノードに供給し、酸素を含む酸化ガスをカソードに供給して、両極で起こる電気反応で化学反応によって起電力を得る。

【0002】燃料電池の一般的な形態は、電解質膜を挟んで一対の電極を配し、アノード電極に水素を含む燃料ガスを、対するカソード電極には酸素を含む酸化ガスを供給する。このような燃料電池では、各電極に供給されるガスが混合した場合、発電効率の低下などの問題が生ずる。従って、燃料電池では、燃料ガスと酸化ガスとの混合を防ぐことが必要である。

【0003】固体高分子型燃料電池は、電解質膜として固体高分子膜を備える燃料電池である。単セルを基本単位としており、通常はこの単セルを積層したスタック構造をとる。単セルでは、電解質膜を2枚のガス拡散電極で挟持してサンドイッチ構造を形成し、このサンドイッチ構造をガス不透過なセパレーターが挟持している。

【0004】電解質膜は、供給される燃料ガスと酸化ガスを隔てる役割も果たしており、セパレーターは隣接する単セル間でガスを混合するのを防ぐ。また、電解質膜は親水性の膜であり、燃料電池の動作時には水分の供給を受けて湿潤状態に保たれる。

【0005】従って、固体高分子型燃料電池で燃料ガスと酸化ガスとの混合を防ぎ、且つセル内を湿潤状態に保つためには、各単セルの周辺部で、電解質膜とセパレーターとの間のシールを十分に確保することが重要となる。

【0006】従来は、燃料電池セルの端部におけるシール性を達成するために、セパレーター端部に溝部を設け、この溝部にOリングを配することで電解質膜間のシ

ール性を達成し、電解質膜の両側に供給されるガスの混合を防止していた（特開平6-119930号公報、特開平6-68884など）。また、接着剤などを用い枠体に固着する場合、電解質膜として用いられるフッ素系樹脂は、接着性が非常に悪いので、電解質膜に事前にイオン交換処理を行い、不活性部位を作成しエポキシ樹脂系接着剤を用いガスシールおよび接着を行ったり、電解質膜自身を熱圧着していた（特開平9-199145号公報）。

【0007】しかしながら、Oリングは燃料電池の小型化を妨げ、シール性もよくない。エポキシ樹脂などの接着剤を用いた場合でもエポキシ樹脂からイオンが溶出されたり、湿気やガスなどを透過してしまったりとシール性も完全なものではなかった。

【0008】そこで本出願人は燃料電池のセパレーターのシール接着剤として付加重合型ポリイソブチレンを使用するとシール性、接着性ともに良好で燃料電池の高出力化が達成できることを見だし、WO99/53559として開示した。その組成物は分子中の主鎖は直鎖状のポリイソブチレン構造であって少なくともその両端にアルケニル基を有する付加重合性オリゴマー、分子中に少なくともケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個以上有する含有する硬化剤およびヒドロシリル化反応触媒からなる液状樹脂組成物であり、これらを混合することにより三次元架橋させてシール層を形成させるというものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】付加重合型イソブチレンは気体や湿度の透過性が極めて低く、シール剤自身を透過することにより漏洩するということが少なく有用な樹脂であるが、接着シール剤として付加重合型イソブチレン樹脂を用いて硬化させようとする場合、多孔質な炭素で構成される被着体表面に硬化触媒が吸着され硬化不良が発生し、充分な強度を得ることができなかった。

【0010】燃料電池用のカーボンセパレーターに付加重合イソブチレンを塗布して硬化させようとする場合上記の理由から硬化不良が発生し、特に1mm以下の薄膜で硬化させようとする場合などは未硬化な部分ができることがあった。その回避策として、より高い温度や長い時間での加熱が必要となったり、樹脂中のヒドロシリル化反応触媒の量を増量する方法があるが樹脂の保存性が不安定になるばかりでなく、作業性やコストも不利になる等の問題点があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記した従来技術の課題を解決すべく検討した結果、燃料電池のカーボンセパレーターの接着シール用プライマー組成物を開発するに至り、その組成は有機溶媒に白金系触媒およびシランカップリング剤を溶解してなる燃料電池接着用プライマー組成物を提供するものである。

【0012】また、本発明の別の形態として燃料電池のカーボンセバレーターの接着シール剤が付加重合イソブチレン樹脂であるときに上記組成の燃料電池の接着シール用プライマー組成物を適用する燃料電池カーボンセバレーター接着用プライマー組成物を提供するものである。

【0013】本発明において使用するイソブチレン硬化用白金触媒は、通常のハイドロシリレーション反応に用いられる物であればいずれも使用でき、たとえば塩化白金酸、そのアルコール変性物、白金のビニルシロキサン錯体等をあげることができる。

【0014】この白金系触媒の配合量は、接着用プライマー組成物である溶液全体に、白金換算で、100ppm～5000ppm、好ましくは300ppm～1000ppmとなる量が好ましい。配合量が50ppmの場合には接着界面でのハイドロシリレーション反応の進行が充分でなく硬化不良が発生し、接着シール用プライマー組成物としての硬化が充分に発揮されない。また、10000ppm以上の添加をしてもそれ以上の接着シール効果は発揮されず経済的にも不利になるばかりか、白金黒を析出など保存安定性にも不利になる。

【0015】本発明に用いられるプライマー組成物は必要に応じてその物性を著しく低下させない範囲で、更には他の添加剤を加えてもよい。添加剤の例としては、シランカップリング剤、表面改質剤、顔料、染料、紫外線吸収剤等があげられる。

【0016】特にシランカップリング剤を添加するとカーボンセバレーターとの接着性が格段に向上する。シランカップリング剤はグリシジル基、(メタ)アクリル基、ビニル基から選択される基とアルコキシ基を有するシランが好ましい。これらの例としてグリシジルプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシエチルトリプロピルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0017】白金系触媒の溶液とするための有機溶媒は、当該白金触媒を溶解する有機溶媒であれば何ら制限されずに使用可能であるが、乾燥作業性の面から低温で揮発性を有する物が好ましい。また、プライマー組成物の希釈溶媒のための有機溶媒は、各々の成分が溶解する有機溶媒であれば何ら制限されずに使用可能であるが、乾燥作業性の面から、低温で揮発性を有する物が好ましい。

【0018】有機溶媒の例としてはトルエン、キシレン、ヘキサン、アセトン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブ、1,4-ジオキサンなどが挙げられる。

【0019】本発明の接着用プライマー組成物が適用さ

れる箇所は燃料電池のカーボンセバレーター同士を接着及びシールする箇所であり、カーボンセバレーター、固体電解質のイオン交換樹脂膜と一对の電極の積層板であるが、本プライマー組成物はカーボンセバレーターに対して特に強い効果が得られる。カーボンセバレーターの組成としては炭素を主成分とし、バインダー樹脂としてフェノール樹脂やエポキシ樹脂を含み、補強用としてシリカ系粉末やガラス粉末を含むものが挙げられる。

【0020】本発明のプライマー組成物の適用方法としては接着及びシールを行う被着体にあらかじめハケまたはスプレーにより本発明のプライマー組成物を塗布して乾燥させる。乾燥方法としては加熱しても自然放置でもよい。

【0021】本発明のプライマー組成物は燃料電池カーボンセバレーターの接着シール剤として付加重合型ポリイソブチレンを使用する時に特に効果を発揮する。この接着シール剤の時に本プライマー組成物を使用するとシール性、接着性ともに良好で燃料電池の高出力化が達成できる。

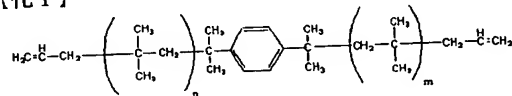
【0022】付加重合型ポリイソブチレンの組成物は少なくとも下記A)～C)の成分から成り立っている。A)分子中の主鎖は直鎖状のポリイソブチレン構造であって少なくともその両端にアルケニル基を有する付加重合性オリゴマー、B)分子中に少なくともケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個以上有する含有する硬化剤、C)ヒドロシリル化反応触媒である。さらに、付加重合型ポリイソブチレンは可塑剤、酸化防止剤、充填剤、光劣化防止剤(光安定剤)などを添加することができる。

【0023】付加重合型ポリイソブチレンは例えば、以下のような化合物により得ることができる。(ただし、これに限定されるものではない。)

A) 下記構造に示すポリイソブチレン樹脂(鐘淵化学工業株式会社製 商品名:エビオン):100重量部

【0024】

(化1)



【0025】B)オルガノハイドロジェンポリシロキサン(鐘淵化学工業株式会社製 商品名:CR-100):A)成分のアルケニル基とB)成分のSi-H基量の比が1:1.5～1:3.0になる量、D)可塑剤としてPAO-5010(出光石油化学社製):20～50重量部、E)酸化防止剤としてMARK AO-50(アデカ・アーガス化学株式会社製)およびTINUVIN 327(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製):0.5～10部、

F) 充填剤としてヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）：10～50部、

G) オルガノシラン（信越化学工業株式会社製 商品名：KBM-303）：1～10重量部、

H) 光安定剤（三共株式会社製 商品名：サノールLS-765）を1～10重量部

以上を秤量添加し攪拌脱泡を行った。この組成物中に

C) 反応触媒としてビス（1，3-ジビニル-1，1，3-テトラメチルジシロキサン）白金触媒（8.3×10⁻⁵mol/μl，キシレン溶液）を白金がA)成分

のアルケニル基量のモル数に対して3×10⁻⁴～6×10⁻⁴当量になるように添加し、更に保存安定性剤と*

*としてジメチルマレートを白金に対して10～50mol当量になるように秤量し均一に混合する。

【0026】本接着シール剤は80℃～150℃の温度範囲において、30～60分で硬化し、得られたゴム弾性体は優れた伸びを有し、各種ガスに対して優れたガスバリア性を有する。

【0027】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。表1に示すとおりプライマー組成物を調製した。

【0028】

【表1】

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	比1	比2
ヘキサシラン	100	100	100	100	100	100	100	100	100
白金触媒	10	10	10	5	10	15	20		
3-GPTMS	1			1			1		1
3-MPTMS		1			1	0.5			0.5
V T M S			1		0.5	0.5	0.5		0.5
1-トリメチルシロキサン			2	2			2		
接着試験1	5.9	6.0	7.0	7.3	7.1	6.0	7.4	未硬化	未硬化
剥離状況	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	-	-
接着試験2 100℃	6.4	6.6	8.9	9.4	9.3	6.5	8.5	5.0	5.0
剥離状況	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF
接着試験2 120℃	7.0	7.5	9.0	10.0	10.0	7.5	10.5	4.8	5.0
剥離状況	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF

ただし、3-GPTMSは3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-MPTMSはメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、VTMSはビニルトリメトキシシランである。また、エチルシリケートはテトラエトキシシランの縮合体（コロコート株式会社製 商品名：エチルシリケート40）を使用した。白金触媒はデグサジャパンの白金ビニルシロキサン錯体を使用した。

【0029】接着シール剤として付加重合性オリゴマーがイソブチレン構造である熱硬化型シール剤（スリーボン

ド株式会社製スリーボンD11X-066）を使用した。

【0030】前述により得られたプライマー組成物と接着シール剤を用いて以下のような接着試験を行った。

接着試験1

被着試験体としてカーボンテストピース（厚さ1.0mm）を用いた。カーボンテストピースの表面をトルエンで洗浄した後に上記プライマー組成物を30g/m²になるように均一に刷毛で塗布して、100℃で30分乾燥させた。これに前述で得られた接着シール剤を塗布してカーボンテストピース同士を貼り合わせた。接着シールの膜厚が50μmになるように試験体を作成した。100℃60分で硬化させ、引っ張りせん断強度を測定した。この結果を表1に示す。剥離状況のCFは凝集破壊を示し、AFは界面剥離したことを示す。

接着試験2

前記被着試験1と同様に作成した試験体を100℃、120℃の雰囲気下で1000時間放置した後の引っ張りせん断強度を測定した。これらの結果を表1に示す。剥

離状況のCFは凝集破壊を示し、AFは界面剥離したことを示す。

【0031】以上のように本発明によるプライマー組成物を用いた硬化性組成物は、燃料電池用カーボンセパレーターに対して硬化不良を起こさず速やかに硬化し、良好な接着性を示す。また、その特性は120℃においても劣化しないことが明らかになった。

【0032】

【発明の効果】白金系触媒含む有機溶媒を接着用プライマー組成物として燃料電池用のカーボンセパレーターに予め塗布しておき、その部分に未硬化の付加重合イソブチレンを塗布して硬化させることで作業性やコスト、樹脂の保存性を犠牲にすることなく硬化し、充分な強度で接着する。

【0033】本発明のプライマー組成物を燃料電池用カーボンセパレーターに適用しない場合は接着シール剤との接着力が低く、衝撃や振動により剥離してしまい、燃料ガスの漏洩が発生してしまうだけでなく、接着シール層が薄膜になると全く硬化しないという不具合も発生する可能性がある。本発明のプライマー組成物を使用するとこのような問題点を克服することができ、振動や衝撃にも剥離することなく十分接着することができ、ガスシール性も完璧なものとなる。また、接着シール層が薄膜の場合でも同様に硬化することができる。

【0034】このことにより、燃料電池用のカーボンセパレーターに対する接着信頼性を高めることができるだけでなく高温や長時間での加熱を加える必要が無く作業性や経済性も向上させることができるようになった。